

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

特許公報(B2)

(11)【特許番号】

第2986850号

(45)【発行日】

平成11年(1999)12月6日

(43)【公開日】

平成4年(1992)2月17日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

second 986850 number

(45) [Issue Date]

1999 (1999) December 6 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1992 (1992) February 17 days

Filing

(24)【登録日】

平成11年(1999)10月1日

(21)【出願番号】

特願平2-157254

(22)【出願日】

平成2年(1990)6月15日

【審査請求日】

平成9年(1997)5月23日

(24) [Registration Date]

1999 (1999) October 1 day

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 2 - 157254

(22) [Application Date]

1990 (1990) June 15 days

{Request for Examination day}

1997 (1997) May 2 3 days

Public Availability

(45)【発行日】

平成11年(1999)12月6日

(43)【公開日】

平成4年(1992)2月17日

(45) [Issue Date]

1999 (1999) December 6 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1992 (1992) February 17 days

Technical

(54)【発明の名称】

耐水性グリース組成物

(51)【国際特許分類第6版】

C10M145/26

145/16

// C10N 30:00

50:10

【FI】

(54) [Title of Invention]

WATER RESISTANCE GREASE COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C10M145/26

145/16

//C10N 30:00

50: 10

[FI]

JP2986850B2

1999-12-6

C10M145/26

C10M145/26

145/16

145/16

【請求項の数】

[Number of Claims]

1

1

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

8

8

(56)【参考文献】

(56) [Cited Reference(s)]

【文献】

[Literature]

特開 平1-163297(JP, A)

Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 163297 (JP,A)

【文献】

[Literature]

特開 昭54-157105(JP, A)

Japan Unexamined Patent Publication Sho 54 - 157105
(JP,A)

【文献】

[Literature]

特開 平3-47895(JP, A)

Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 47895 (JP,A)

(58)【調査した分野】

(58) [Field of Search]

(Int. Cl. 6, DB名)C10M 145/26,145/16 C10N
30:00,50:10

(International Class 6,DB name) C10M 145/26,145/16 C10N
30:00,50:10

(65)【公開番号】

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

特開平4-46997

Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 46997

Parties

Assignees

(73)【特許権者】

(73) [Patent Rights Holder]

【識別番号】

[Identification Number]

999999999

999999999

【氏名又は名称】

[Name]

昭和シェル石油株式会社

SHOWA SHELL SEKIYU K.K. (DB 69-054-3293)

【住所又は居所】

[Address]

東京都港区台場2丁目3番2号

Tokyo Prefecture Minato-ku Daiba 2-3-2

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

田中 啓司

Tanaka Keiji

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シ
ェル石油株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki
3-Chome 2-5 Showa Shell Sekiyu K.K. (DB 69-054-3293)

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

JP2986850B2

1999-12-6

【氏名】

尾崎 幸洋

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

飯田 出

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

土谷 哲夫

【住所又は居所】

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

友松 英爾

【審査官】

西川 和子

Claims

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グリース組成物中に下記一般式(I)で示されるポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物およびその加水分解物の塩よりなる群から選ばれた少くとも 1 種以上の化合物をグリース中に 0.1~10 重量%含有させたことを特徴とする耐水性グリース組成物。

[Name]

Ozaki Yukihiro

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5 Showa Shell Sekiyu K.K. (DB 69-054-3293)

(72) [Inventor]

[Name]

Iida to come out

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5 Showa Shell Sekiyu K.K. (DB 69-054-3293)

(72) [Inventor]

[Name]

Tsuchiya Tetsuo

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5 Showa Shell Sekiyu K.K. (DB 69-054-3293)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Tomomatsu Eiji

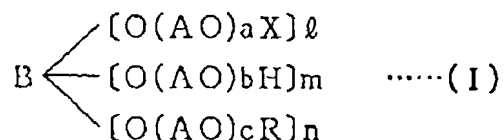
[Examiner]

Nishikawa Kazuko

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

From copolymer, it's hydrolysate of polyoxyalkylene derivative and maleic anhydride which in grease composition are shown with below-mentioned General Formula (I) and group which consists of the salt of it's hydrolysate selection and others compound of one kind or more which is discovered 0.1 - 10 weight% was contained at least in grease the water resistance grease composition. which is made feature



(ただし、Bは2~8個の水酸基を持つ化合物の残基、AOは炭素数2~18のオキシアルキレン基、Xは炭素数2~5の不飽和の炭化水素基または不飽和のアシル基、Rは炭素数1~40の炭化水素基、 $a=0\sim1000$ 、 $b=0\sim1000$ 、 $c=0\sim1000$ 、 $\ell=1\sim7$ 、 $m=0\sim2$ 、 $n=1\sim7$ 、 $\ell+m+n=2\sim8$ 、 $m/\ell+n \leq 1/2$ 、 $a\ell+bm+cn \geq 1$)

Specification

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は耐水性を向上するために一般式(I)で示される化合物と無水マレイン酸との共重合体または、その加水分解物あるいは、その加水分解物の塩を有効成分とする新規な添加剤(以下添加剤と言う)をグリース中に0.1~10%含有せしめた耐水性グリースに関する。

【従来の技術と課題】

本来、機器の潤滑においての水の混入は、全く好ましくないが、機械の使用環境や構造上、水の混入する潤滑箇所は多くグリース中に水が混入することによる流出、ならびに潤滑不良を起こすケースが多々ある。

例えば、屋外で使用する建設機械等は、風雨に直接さらされて、使用されることがほとんどであり、潤滑箇所に塗布された耐水性の劣るグリースは、雨水により洗い流され、潤滑の機能を果たさなくなる。

またウォーターポンプの軸受や、洗濯機の主軸の軸受などはシールを介して水との境界部にあり、水が混入し軟化流出するケースが度々ある。

更に製鉄所の圧延機等の設備は機能上水を多量に噴射し冷却しているため、ここで使用される軸受は水が混入しやすい環境にあり、グリース中に水が多量に混入し軟化流出して、潤滑不良を起こしやすい箇所が多い。

このようなことから、グリースの耐水性を向上し機械の品質や信頼性の維持及び向上を図ることは潤滑グリースにとって極めて重要である。

(However, as for B as for residue, AO of compound which has 2~8 hydroxy group as for oxyalkylene group, X of carbon number 2~5 as for hydrocarbon group of unsaturated of carbon number 2~5 or acyl group, R of unsaturated hydrocarbon group, $a=0\sim1000$, $b=0\sim1000$, $c=0\sim1000$, $\ell=1\sim7$, $m=0\sim2$, $n=1\sim7$, $\ell+m+n=2\sim8$, $m/\ell+n \leq 1/2$, $a\ell+bm+cn \geq 1$ of carbon number 1~40)

[Description of the Invention]

{Industrial Area of Application }

this invention water resistance novel additive (You call below additive) which designates salt of the copolymer or it's hydrolysate or it's hydrolysate of compound and maleic anhydride which in order to improve are shown with General Formula (I) as active ingredient 0.1 - 10% regards water resistance grease which is contained in grease.

{Prior Art and problem }

Originally, mixture of water in lubrication of equipment is not completely desirable. use environment of machine and lubrication site which structural, water mixes flow out by fact that water mixes in grease mainly, and in large quantity is a case which causes poor lubrication.

As for construction machine etc which is used with for example outdoors, being directly exposed by wind and rain, it is used as for grease where water resistance which at majority, coating fabric is done in lubrication site is inferior, with rain water to be washed away, it stops carrying out function of lubrication.

In addition bearing of water pump and bearing etc of primary axis of laundering machine through seal, there is a boundary of water, often there is a case where water mixes and softens flows out.

Furthermore functional tap water spray it does roll or other facility of the steel plant in large amount and because it cools, as for bearing which is used here there is an environment which water is easy to mix, water mixes to large amount in grease and softens flows out, site where poor lubrication is easy to happen is many.

From this kind of thing, water resistance of grease it improves and the quality of machine and assuring maintenance and improvement of the reliability quite are important for

とは潤滑グリースにとって極めて重要である。

一般にグリースは増ちょう剤の種類により石けん系(リチウムグリース、カルシウムグリース、ナトリウムグリース、バリウムグリース、カルシウムコンプレックスグリース、アルミニウムコンプレックスグリース、リチウムコンプレックスグリース等)、非石けん系(ベントングリース、クレイグリース等)、有機系(ウレアグリース、Na-テレフタレートグリース等)に大別されるが、これらの増ちょう剤に共通していることは親油性の部分と、疎油性の部分とを同一分子構造内に持っており、このバランスにより、増ちょう剤は潤滑油中に適度に分散し、塑性固体の状態を保っている。

そしてこの親油性の部分に代表されるものは、炭化水素の鎖であるが、グリースの増ちょう剤のほとんどは、この炭化水素の鎖を化学構造内に持っている。

増ちょう剤の親油性の部分である炭化水素の鎖は潤滑油を保持し、疎油性の部分は、分子間における静電的な働らきにより、ある一定の距離を保ち、引き合い、三次元的な構造を作り、みずから流動しない塑性固体の状態を保っている。

そして、これらのグリースに水が混入すると、グリースを構成している増ちょう剤の三次元的構造内で水が不均一に点在し、構造が崩れ、軟化あるいは付着性の低下をもたらす、実用使用条件下での潤滑不良を起こす。

水混入によるグリースの軟化は流出をもたらす、付着性が低下すると、摺動部へのグリースの介入性が悪くなる。

またグリース中に不均一に散在した水は、機械の摺動部に形成した潤滑膜を、水の大きな粒子が介入することにより、潤滑膜を削り取り潤滑不良を起こす。

従来、グリースの軟化流出性を改良するために、金属フィネートや、金属ステアレートを追加することにより、水混入時のせん断安定性の向上に、効果があることは知られているが、グリース中の水の分散状態や、グリースの付着性が劣る傾向にある。

またグリース中の水の分散性を向上するために、界面活性剤を添加する方法があるが、界面活性剤の多くは、増ちょう剤の三次元的構造を破壊しやすいことと、水の乳化を促進させやすいことから、グリースの軟化による流出傾向がある。

lubricating grease.

Generally grease soap system (lithium grease, calcium grease, sodium grease, barium grease, calcium complex grease, aluminum complex grease, lithium complex grease etc), non-soap system (bentonite grease, Craig lease etc), is roughly classified to organic type (urea grease, Na-terecover lame—jp7 grease etc) by types of thickener, but is being uncommon to these thickener has portion of lipophilic and portion of the lipophobicity inside same molecule structure, disperses thickener in lubricating oil moderately due to this balance, state of plastic solid is maintained.

And those which are represented in portion of this lipophilic are the chain of hydrocarbon, but majority of thickener of grease has the chain of this hydrocarbon inside chemical structure.

Chain of hydrocarbon which is a portion of lipophilic of thickener keeps lubricating oil, as for portion of 塑 oily, maintains a certain fixed distance due to electrostatic function in intermolecular, makes inquiry and three-dimensional structure, maintains state of plastic solid which does not flow from not seeing.

When and, water mixes to these grease, inside three-dimensional structure of the thickener which forms grease water scatters to nonuniform, structure deteriorates, brings softening or decreasing of adhesiveness, causes the poor lubrication under practical use condition.

When softening of grease brings outflow with water mixture, the adhesiveness decreases, intervention characteristic of grease to sliding part becomes bad.

In addition water which in grease is scattered to nonuniform the lubrication membrane causes scraping poor lubrication lubrication membrane which was formed in sliding part of machine, due to fact that particle where water is large intervenes.

Until recently, in order to improve softening discharge property of grease, in improvement of shear stability at time of water mixture, it is improved by adding metal phenate and metal stearate, that it is effect, but are dispersed form of water in grease and tendency where adhesiveness of grease is inferior.

In addition dispersibility of water in grease there is a method which adds detergent in order to improve, but many of detergent, promoting emulsification of thing and water which are easy to destroy three-dimensional structure of thickener, from easy thing, is an outflow tendency with softening of grease.

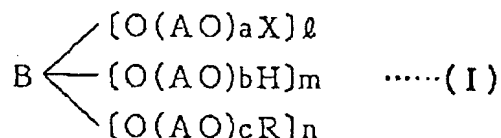
さらに、グリースの付着性を向上させるために、ポリブテンやポリイソブチレン等のポリマーを添加することは、グリースの付着性を向上するには大いに効果があるが、水混入時においての水の分散性が悪く、また、グリース中への水が飽和状態になると、グリースの付着性が低下する。

したがって、グリースの耐水性を向上するためには、グリース中に混入した水あるいは水分の分散性を良くし、かつ、増ちょう剤の三次元的構造の破壊が少なく、さらにグリースの潤滑性のもとより、付着性を維持することが重要である。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らはこれらの問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、下記一般式(I)で示されるポリオキシアルキレン誘導体と、無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物およびその加水分解物の塩よりなる群から選ばれた少くとも1種以上の添加剤をグリース中に0.1~10重量%含有させることにより、グリースの耐水性を改善出来ることを見出した。

本発明においてのグリースとは、潤滑グリースとして使用される全てのグリースを含むものであり、特に限定されない。



(ただし、Bは2~8個の水酸基を持つ化合物の残基、AOは炭素数2~18のオキシアルキレン基、Xは炭素数2~5の不飽和の炭化水素基または不飽和のアシル基、Rは炭素数1~40の炭化水素基、 $a=0\sim1000$ 、 $b=0\sim1000$ 、 $c=0\sim1000$ 、 $l=1\sim7$ 、 $m=0\sim2$ 、 $n=1\sim7$ 、 $l+m+n=2\sim8$ 、 $m/l+n \leq 1/2$ 、 $a.l+bm+cn \geq 1$ である)

一般式(I)のBを残基とする2~8個の水酸基を持つ化合物としては、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、フロログルシン等の多価フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ドデシレングリコール、オクタデシレングリコール、ネオペンチルグリコール、スチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-ペンタトリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ソルバイ

Furthermore, adhesiveness of grease in order to improve, adding the polybutene and polyisobutylene or other polymer adhesiveness of grease it improves, greatly is an effect, but when dispersibility of water in time of water mixture is bad, in addition, water to in grease becomes saturated state, the adhesiveness of grease decreases.

Therefore, water resistance of grease in order to improve, dispersibility of water or moisture which is mixed in grease is improved, at the same time, destruction of three-dimensional structure of thickener is little, furthermore lubricity of grease from first maintains adhesiveness important.

{Means to Solve the Problems }

As for these inventors in order that these problem are solved, water resistance of grease can be improved discovered result of doing the diligent investigation, selection and others by 0.1 - 10 weight% containing additive of one kind or more which is discovered at least in grease from copolymer, it's hydrolysate of polyoxyalkylene derivative and maleic anhydride which are shown with below-mentioned General Formula (I) and group which consists of salt of it's hydrolysate.

Regarding to this invention, grease, being something which includes the all grease which is used as lubricating grease, especially it is not limited.

(However, as for B as for residue, AO of compound which has 2-8 hydroxy group as for oxyalkylene group, X of carbon number 2-18 as for hydrocarbon group of unsaturated of carbon number 2-5 or acyl group, R of unsaturated it is a hydrocarbon group, $a=0\sim1000$, $b=0\sim1000$, $c=0\sim1000$, $l=1\sim7$, $m=0\sim2$, $n=1\sim7$, $l+m+n=2\sim8$, $m/l+n \leq 1/2$, $a.l+bm+cn \geq 1$ of carbon number 1-40.)

catechol, resorcinol, hydroquinone, phloroglucinol or other polyhydric phenol, ethyleneglycol, propylene glycol, butylene glycol, dodecylene glycol, octa decylene glycol, neopentyl glycol, styrene glycol, glycerine, diglycerin, polyglycerine, trimethylol ethane, trimethylolpropane, 1,3,5-pentane triol, erythritol, pentaerythritol, dipentaerythritol, sorbitol, sorbitan, sorbitol, sorbitol-glycerin-condensed ones, there are those partially etherified product and a partially esterified product etc of adonitol, arabitol, xylitol, mannitol or other polyhydric alcohol, xylose, arabinose, ribose,

rhamnose, glucose, fructose, galactose, mannose, sorbose, cellobiose, maltose, isomaltose, trehalose, sucrose, raffinose, gentianose, melezitose or other saccharides, as compound which has 2 - 8 hydroxy group which designate B of General Formula (I) as residue.

There is a oxyethylene group, oxypropylene group, oxy butylene group, oxy tetramethylene group, oxy styrene basis, a oxide decylene group, oxy tetra π di connected basis and a oxy hexa decylene group, oxy octa decylene group etc, as oxyalkylene group of carbon number 2~18 which is shown with AO, but the oxyalkylene group of especially carbon number 1~4 is desirable.

There is a vinyl group, allyl group, methallyl group, 3-butenyl group, 4-pentenyl group, 3-methyl-3-butenyl group, acrylic group, methacrylyl group, vinyl acetyl group, allyl acetyl group etc as hydrocarbon group of unsaturated of carbon number 2~5 which is shown with X or acyl group of unsaturated.

There is a methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl group, isobutyl group, t-butyl group, amyl group, isoamyl group, hexyl group, heptyl group, 2-ethylhexyl group, octyl group, nonyl group, decyl group, undecyl group, dodecyl group, isotridecyl group, tetradecyl group, hexadecyl group, isohexadecyl basis and a octadecyl group, iso octadecyl group, oleyl group, octyl dodecyl group, docosyl group, decyl tetradecyl group, benzyl group, cresyl group, butyl phenyl group, dibutyl phenyl group, octyl phenyl group, nonyl phenyl group, dodecyl phenyl group, dioctyl phenyl group, dinonyl phenyl group, naphthyl group, styrenated phenyl group etc as hydrocarbon group of carbon number 1~40 which is shown with R.

As for salt of hydrolysate of copolymer being something which formed salt of this maleic acid unit, other than lithium salt, sodium salt, potassium salt, magnesium salt, calcium salt or other alkali metal salt, alkaline earth metal salt, there is a ammonium salt and a organic amine salt.

As organic amine salt, there is a methylamine salt, ethylamine salt, propyl amine salt, butylamine salt, amyl amine salt, hexyl amine salt, octylamine salt, 2-ethylhexyl amine salt, decyl amine salt, dodecyl amine salt, isotridecyl amine salt, tetradecyl amine salt, hexadecyl amine salt, isohexadecyl amine salt, octadecyl

ソヘキサデシルアミン塩、オクタデシルアミン塩、イソオクタデシルアミン塩、オクチルドデシルアミン塩、ドコシルアミン塩、デシルテトラデシルアミン塩、オレイルアミン塩、リノールアミン塩、ジメチルアミン塩、トリメチルアミン塩、アニリン塩等の脂肪族や芳香族のモノアミン塩、エチレンジアミン塩、テトラメチレンジアミン塩、ドデシル-プロピレンジアミン塩、テトラデシル-プロピレンジアミン塩、ヘキサデシル-プロピレンジアミン塩、オクタデシル-プロピレンジアミン塩、オレイル-プロピレンジアミン塩、ジエチレントリアミン塩、トリエチレンテトラミン塩、テトラエチレンペンタミン塩、ペンタエチレンヘキサミン塩等のポリアミン塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリイソプロパノールアミン塩、これらのアルキレンオキシド付加物の塩、第一または第二アミンのアルキレンオキシド付加物の塩等のアルカノールアミン塩、リジン塩、アルギニン塩等のアミノ酸塩がある。

これらのうち、とくにアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアルカノールアミン塩が好ましい。

X の炭素数は重合性と関係があり、長すぎると重合性が乏しくなるので、炭素数 2~5 が適当である。

.script-l,m,n の関係であるが、m は 0~2 の範囲であれば良いが、あまり多いと重合反応中に酸とのエステルが生成しやすいため少ない方が良い。

従って、.script-l,m,n の関係は、 $m/\text{script-l}+n \leq 1/2$ が好ましい。

また、a,b および c はそれぞれ 0~1000 で、 $a.\text{script-l}+bm+cn \geq 1$ であるが、とくに $a.\text{script-l}+bm+cn=1\sim300$ が好ましい。

本添加剤の内、一般式(I)で示される化合物の X で示される不飽和結合の部分と無水マレイン酸、マレイン酸または、マレイン酸塩部分とが、モル比で 3:7~7:3、とくに約 1:1 のものが好ましい。

本発明添加剤の製造方法について以下に説明する。

添加剤は、一般式(I)の化合物と、無水マレイン酸、マレイン酸またはマレイン酸塩とを過酸化触媒を用いて共重合させることにより容易に得ることが出来る。

その際ステレン、 α オレフィン、酢酸ビニル等の他の共重合可能な成分を混合して共重合させ

amine salt, iso octadecyl amine salt, octyl dodecyl amine salt, docosyl amine salt, decyl tetradecyl amine salt, oleyl amine salt, linoleyl amine salt, dimethyl amine salt, trimethyl amine salt, aniline salt or other aliphatic and salt, first of these alkylene oxide adduct of monoamine salt, ethylenediamine salt, tetramethylene diamine salt, dodecyl- propylene diamine salt, tetradecyl- propylene diamine salt, hexadecyl- propylene diamine salt, octadecyl- propylene diamine salt, oleyl- propylene diamine salt, diethylenetriamine salt, triethylene tetramine salt, tetraethylene pentamine salt, pentaethylene hexamine salt or other polyamine salt, monoethanolamine salt, diethanolamine salt, triethanolamine salt, mono isopropanol amine salt, diisopropanolamine salt, triisopropanolamine salt, of aromatic or a salt or other alkanolamine salt, lysine salt, arginine salt or other amino acid salt of alkylene oxide adduct of secondary amine.

Among these, especially alkali metal salt, ammonium salt and alkanolamine salt are desirable.

carbon number of X to be a polymerizability and a relationship, when it is too long, because polymerizability becomes scanty, carbon number 2~5 is suitable.

It is something related to .script-l,m,n, but m if it is a range 0~2, is good, but when it is many excessively, ester of acid to form damages easily in polymerization reaction and less one is good.

Therefore, as for relationship of the .script-l,m,n, $m/\text{script-l}+n \leq 1/2$ is desirable.

In addition, a,b and c with 0~1000, are $a.\text{script-l}+bm+cn \geq 1$ respectively, but especially $a.\text{script-l}+bm+cn=1\sim300$ is desirable.

Among this additive, portion and maleic anhydride, maleic acid or maleate portion of unsaturated bond which is shown with X of compound which is shown with the General Formula (I), 3:7~7:3, especially approximately 1:1 those of 1 are desirable with mole ratio.

You explain below concerning manufacturing method of this invention additive.

compound and maleic anhydride, maleic acid or maleate of General Formula (I) it can acquire additive, easily by copolymerizing making use of peroxide catalyst.

At that occasion mixing styrene, α olefin, vinyl acetate or other other copolymerizable component, it is

でも良い。

本添加剤のグリースに対する添加量は 0.1~10 重量%が効果があり、好ましくは 0.5~5%で特に効果がある。

0.1 重量%より少ないと効果があがらず、10 重量%より多いと、耐水性の向上効果が期待出来ず、コストが上がる。

本発明の耐水性グリース組成物の製造方法はグリース組成物基材に本添加剤を加え十分に混練する。

具体的には、グリースの製造行程の内、グリース基材の反応終了後の冷却行程における適当な温度にて本添加剤を加えて十分混練し、均一なグリース状態にすれば良い。

[実施例]

以下に本添加剤の製造例及び本発明の実施例を説明する。

goodcopolymerizing.

As for addition quantity for grease of this additive 0.1 - 10 weight% is aneffect, is a especially effect with preferably 0.5~5%.

0.1 When it is less than weight%, effect when it is more than 10 weight%, not to rise, not be able to expect improved effect of water resistance, costrises.

In grease composition substrate it kneads manufacturing method of water resistance grease composition of this invention in the fully including this additive.

Concrete, fully kneading with suitable temperature in cooling distance among production progress of grease and after reaction termination of grease substrate including this additive, it makes uniform grease condition, it is good.

{Working Example }

Production Example of this additive and Working Example of this invention are explainedbelow.

製造例1 (添加剤 No.1 の製造)

Production Example 1 (Production of additive No.1)

CH₂=CHCH₂O (C₂H₄O) 20CH₃ 952g (1モル)

CH₂=CHC H₂O (C₂H₄O) 20 CH₃ 952g (1 mole)

無水マレイン酸 98g (1モル)

maleic anhydride 98g (1 mole)

ベンゾイルペルオキシド 10g (単量体の1重量%)

benzoyl peroxide 10g (1 wt% of monomer)

トルエン 1050g (単量体と同重量)

toluene 1050g (Same weight as monomer)

び攪拌装置を備えた四つ口フラスコにとり、窒素ガス雰囲気下、80 deg C に昇温して、5 時間攪拌して共重合反応を行なった。

ついで、約 10mmHg の減圧下に 110 deg C でトルエンを留去して 930g の透明な粘稠状の共重合体である添加剤-1 を得た。

添加剤の平均分子量は 15000 であった。

製造例 2(添加剤 No.2 の製造)

び Taking in four-neck flask which has stirrer, under nitrogen gas atmosphere, temperature rise doing in 80 deg C, 5 hours agitating it did copolymerization reaction.

Next, under vacuum of approximately 10 mmHg removing toluene with 110 deg C, it acquired additive-1 which is a copolymer of transparent viscous state of 930 g.

average molecular weight of additive was 15000.

Production Example 2 (Production of additive No.2)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}\{(\text{CH}_2\text{H}_4\text{O})_{10}, (\text{CH}_3\text{H}_6\text{O})_3\}\text{C}_4\text{H}_9728\text{g}(1\text{モル})$

$\text{CH}_2=\text{CHC}_2\text{H}_5\text{O}\{(\text{CH}_2\text{H}_4\text{O})_{10}, (\text{CH}_3\text{H}_6\text{O})_3\}\text{C}_4\text{H}_9728\text{g}(1\text{ mole})$

無水マレイン酸			98g(1モル)
maleic anhydride			98 g (1 mole)
ベンゾイルペルオキシド			8g(単量体の1重量%)
benzoyl peroxide			8 g (1 wt% of monomer)
トルエン			826g(単量体と同重量)
toluene			826 g (Same weight as monomer)

行なった。

混合液は約 5 分でゲル状になった。

反応が終了したのち、トルエン及び未反応の無水マレイン酸を減圧下に留して 750g の粘稠状の共重合体である添加剤-2 を得た。

得られた添加剤の平均分子量は 18000 であった。

以下同様にして表-1 に示す添加剤 No.3~9 を得た。

なお、溶媒の量は単量体の合計量と同じ量を用いた。

また重合開始前の使用量は単量体の合計量の約 1%~3% で実施した。

添加剤 No.9 についてはスチレンと共に共重合を行った。

実施例-1

グリース製造釜内にて油脂又は脂肪酸と水酸化リチウムとのけん化反応により得られた一般的なリチウムグリース基材に、グリース温度が 80 deg C に達した時、製造例で得られた添加剤 No.3 を 2.0 重量%加えて 10 分間撹拌した。

そののち、撹拌を停止し釜内からグリースを取り出し三本ロールによりグリースを均一に仕上げた。

得られたグリースのちょう度は 322 で、滴点は 188 deg C であった。

このグリースを本水洗耐水度試験機にて耐水性の評価を行なった。

It did.

mixed solution with approximately 5 min became gel.

After reaction ends, stopping doing toluene and unreacted maleic anhydride under the vacuum, it acquired additive-2 which is a copolymer of viscous state of 750 g.

average molecular weight of additive which it acquires was 18000.

additive No.3~9 which is shown in Table 1 to below similar was acquired.

Furthermore, quantity of solvent used same quantity as the total amount of monomer.

In addition with approximately it executed amount used before polymerization initiation 1% - 3% of total amount of monomer.

With styrene it copolymerized concerning additive No.9.

Working Example-1

When in general lithium grease substrate which is acquired with of lipid or saponification reaction of aliphatic acid and lithium hydroxide, grease temperature reaches to 80 deg C inside the grease production kettle, 2.0 weight% adding additive No.3 which is acquired with Production Example, 10 min it agitated.

After that, agitation was stopped and grease was removed from inside kettle and grease was finished in uniform with the triple roll .

As for consistency of grease which it acquires with 322, as for the drop point they were 188 deg C.

This grease evaluation of water resistance was done with this water wash water resistance tester .

実施例-1 のグリースは比較例-15 と較べて軸受内グリースの減量及び軸受の摩耗量が少なく、効果が認められた。

実施例-2

実施例-1 と同様な方法で添加剤 No.8 を 3.0 重量%加えた。

得られたグリースのちょう度は 320 で、滴点は 187 deg C であった。

このグリースの水洗耐水度試験結果は比較例-15 と較べて軸受内グリースの減量及び軸受の摩耗量が少なく、効果が認められた。

実施例-3

グリース製造釜内にて二塩基酸並びに脂肪酸と水酸化リチウムとのけん化反応により得られた一般的なリチウムコンプレックスグリース基材に、グリース温度が 80 deg C に達した時、製造例で得られた添加剤 No.5 を 3.0 重量%加えて 10 分間攪拌した。

そののち、攪拌を停止し釜内からグリースを取り出し、三本ロールによりグリースを均一に仕上げた。

得られたグリースのちょう度は 325 で、滴点は 260 deg C 以上であった。

このグリースの水洗耐水度試験結果は比較例-16 と較べて軸受内グリースの減量及び軸受摩耗量が少なく、耐水性が向上した。

実施例-4

グリース製造釜内にて 1 級アミンとイソシアネートの化学反応により得られた、一般的なポリウレアグリース基板に、グリース温度が 83 deg C に達した時、製造例で得られた添加剤 No.1 を 1.0 重量%加えて 14 分間攪拌した。

そののち、攪拌を停止し釜内からグリースを取り出し、ホモジナイザー処理によりグリースを均一に仕上げた。

得られたグリースのちょう度は 328 で、滴点は 260 deg C 以上であった。

このグリースを本水洗耐水度試験機にて耐水性の評価を行なった。

実施例-4 のグリースは比較例-17 と較べて軸受内グリースの減量及び軸受の摩耗量が著しく少なく、耐水性が大幅に向上した。

As for grease of Working Example-1 reduced amount of grease inside bearing and amount of wear of bearing were less in comparison with Comparative Example-15, could recognize effect.

Working Example-2

additive No.8 3.0 weight% was added with Working Example-1 and same method.

As for consistency of grease which it acquires with 320, as for the drop point they were 187 deg C.

As for water wash water resistance test result of this grease reduced amount of grease inside bearing and amount of wear of bearing were less in comparison with Comparative Example-15, could recognize effect.

Working Example-3

When in general lithium complex grease substrate which is acquired with saponification reaction of dibasic acid and aliphatic acid and lithium hydroxide, grease temperature reaches to 80 deg C inside the grease production kettle, 3.0 weight% adding additive No.5 which is acquired with Production Example, 10 min it agitated.

After that, agitation was stopped and grease was removed from inside kettle, grease was finished in uniform with triple roll.

As for consistency of grease which it acquires with 325, as for the drop point they were 260 deg C or greater.

As for water wash water resistance test result of this grease reduced amount and bearing amount of wear of grease inside bearing were less in comparison with Comparative Example-16, water resistance improved.

Working Example-4

It acquired inside grease production kettle with chemical reaction of primary amine and the isocyanate, when in general polyurea grease substrate, grease temperature reaches to 83 deg C, 1.0 weight% adding additive No.1 which is acquired with Production Example, 14 min it agitated.

After that, agitation was stopped and grease was removed from inside kettle, grease was finished in uniform with homogenizer treatment.

As for consistency of grease which it acquires with 328, as for the drop point they were 260 deg C or greater.

This grease evaluation of water resistance was done with this water wash water resistance tester.

As for grease of Working Example-4 reduced amount of grease inside bearing and amount of wear of bearing were less considerably in comparison with Comparative Example-17, water resistance improved greatly.

以下同様にして実施例-5~12 に示すグリースを得、試験結果から本耐水性グリース組成物は著しく耐水性が向上したことがわかる。

なお、実施例-13~14 はアルコラートの 3 量体と高級脂肪酸並びに安息香酸との反応により得られる一般的なアルミニウムコンプレックスグリースに実施例-1~12 と同様な方法で添加剤 No.4 または No.9 を加えたものである。

比較例と比較して耐水性が向上したことがわかる。

具体的な効果については表-1,2 の実施例 1~14 および比較例 15~22 に示す通りである。

なお、耐水性の評価方法は次に示す通りである。

〈試験方法〉

第 1 図に示す水洗耐水度試験機によりグリースの耐水洗流出性及び耐摩耗性を測定したものであるが、具体的には、グリース中に水を 30% 混合したグリースを試料とし、試験軸受につめ、毎分 3000 回転させながら、同時に水を軸受箱内に毎分 100ml 流入する。

流入した水は試験軸受内を通過して外に放出される。

試験時間は 120 分とし、試験後のグリースの減量及び軸受の摩耗量を測定し、比較した。

〈条件〉

試験軸受:自動調心コロ軸受(No.22208)

グリース充填量:5.0g(含水 30%)

回転数:3000rpm

荷重:15kg

時間:120 分

water resistance improved greatly.

You obtain grease which is shown in Working Example-5~12, to below similar as for this water resistance grease composition water resistance it improved understand considerably from test result.

Furthermore, Working Example-13~14 is something which adds additive No.4 or No.9 to general aluminum complex grease which is acquired by with trimer of alcoholate and thereaction of higher aliphatic acid and benzoic acid with Working Example-1~12 and same method.

water resistance it improved you understand by comparison with the Comparative Example.

As shown in Working Example 1~14 and Comparative Example 15~22 of Table 1,2, concerning exemplary effect is.

Furthermore, evaluation method of water resistance is as shown next.

{test method }

It is a water resistant washing discharge property of grease and something which measured abrasion resistance with water wash water resistance tester which is shown in Figure 1, but while designating grease which concretely, 30% mixes water in the grease as sample, nail and each minute 3000 turning to test bearing, water each minute 100 ml it flows simultaneously into bearing box.

Water which flows passing by inside test bearing, is discharged outside.

test time made 120 min, measured reduced amount of grease after testing, and amount of wear of bearing compared.

{condition }

Test bearing: automatic aligning roller bearing (No.22208)

grease filled amount:5.0g (containing water 30%)

rotation rate:3000 rpm

load:15 kg

Time: 120 min

表 - 1

No	一般式 (I) の化合物 (モル)	無水マレイン酸 (モル)	他の単量体 (モル)	平均 分子量
1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{CH}_3$	1.0	—	15000
2	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}\{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}\text{C}_4\text{H}_9$	1.0	—	18000
3	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{C}_3\text{H}_7$	1.0	—	20000
4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}\{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5\}\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	1.0	—	12000
5	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\}-\text{C}_3\text{H}_9$	1.0	—	35000
6	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{25}\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	1.0	—	16000
7	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}\{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2\}\text{CH}_3$	1.0	—	9000
8	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{15}\text{C}_4\text{H}_9$	1.0	—	40000
9	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_9\text{C}_4\text{H}_9$	1.0	スチレン0.05	38000

() 内はランダム付加物

表 - 2

組成 (重量%) および性状	実 施 例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
リチウムグリース 1号	98.0	97.0												
リチウムコンプレックスグリース1号			97.0											
ポリウレアグリース1号				99.0	98.0	97.0	97.0	97.0						
ポリウレアグリース2号									98.0	98.0	97.0	95.0		
アルミコンプレックスグリース1号													98.0	97.0
添 加 剤	No 1			1.0										
	No 2							2.0						
	No 3	2.0							2.0					
	No 4				2.0								2.0	
	No 5		3.0			3.0		1.5						
	No 6										3.0			
	No 7							1.5						
	No 8		3.0				3.0							
	No 9											5.0		3.0
一 般 性 状	ちよう度	322	320	325	328	331	330	328	330	269	271	271	322	325
	滴 点 ℃	188	187	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260	>260
試 験 結 果	試 験 時 間 (分)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	試験後軸受内グリースの減量(%wt)	59.2	54.8	68.6	66.6	61.4	54.4	52.6	53.4	52.9	51.0	46.8	49.8	43.1
	試験後の軸受摩擦耗量(mg)	14.1	13.8	17.2	22.4	15.6	14.3	13.9	13.7	14.2	14.7	13.6	12.3	12.5

表 - 3

組成(重量%) および性状		比較例									
		15	16	17	18	19	20	21	22		
リチウムグリース 1号		100								市販品 2号	
リチウムコンプレックスグリース1号			100							市販品 1号	
ポリウレアグリース1号				100						市販品	
ポリウレアグリース2号					100					ポリウレアグリース1号	
アルミコンプレックスグリース1号						100				ポリウレアグリース1号	
添 加 剤	Na 1	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリウレアグリース1号	
	Na 2	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリウレアグリース1号	
	Na 3	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリウレアグリース1号	
	Na 4	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリウレアグリース1号	
	Na 5	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリウレアグリース1号	
	Na 6	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリウレアグリース1号	
	Na 7	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリウレアグリース1号	
	Na 8	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリウレアグリース1号	
	Na 9	-	-	-	-	-	-	-	-	ポリウレアグリース1号	
一般性状		321	321	327	267	318	329	332	270		
ちょう度		188	>260	>260	>260	>260	185	>260	>260		
滴 点 ℃		120	120	*56	*113	120	*103	*83	*37		
試 験 時 間 (分)											
試験後軸受内グリースの減量(%)		76.8	85.0	55.4	49.2	54.0	83.4	93.8	42.8		
試験後の軸受摩耗量(mg)		21.3	22.5	>100	>100	18.7	>100	>100	89.4		

*;は軸受の潤滑不良により停止した時間である。

【発明の効果】

本発明の耐水性グリース組成物によって、水が多量に混入する潤滑箇所での機械の品質の向上あるいは、寿命の延長、更には潤滑性の向上に大いに効果がある。

【図面の簡単な説明】

第1図は、グリースの耐水洗流出性及び耐摩耗性を測定するための試験装置の概要図である。

{Effect of Invention }

With water resistance grease composition of this invention, improvement of quality of machine with lubrication site which water mixes to large amount or extension of the lifetime, furthermore greatly there is an effect in improvement of the lubricity.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

Figure 1 is water resistant washing discharge property of grease and conceptual diagram of the test equipment in order to measure abrasion resistance.

Drawings

【第1図】

{Figure 1 }

